



TITLE:

人造絹糸の膨潤及溶解の熱化學的研究

AUTHOR(S):

外山, 修

CITATION:

外山, 修. 人造絹糸の膨潤及溶解の熱化學的研究. 物理化學の進歩 1932, 6(1-3): 177-193

ISSUE DATE:

1932

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45953>

RIGHT:

人造絹糸の膨潤及溶解の熱化學的研究

外 山 修

緒 言

京都帝國大學物理化學研究室に於て液體系の化學反應の熱解析を行ふ目的を以て考案されたる簡單なる硝子製カロリメーターに關しては、既にその一般的性能に就て堀場及佐藤¹⁾が、又その過酸化水素の光分解反應への應用に就ては堀場及馬場²⁾が本誌に發表したところである。

このカロリメーターは上述の如く本來液體系の化學反應の熱解析に使用せらるゝ特長を有するものであるが、單に一般の液體系に於ける反應熱測定に對しても從來のカロリメーターに比して、より正確なる結果を與へるものである。殊に反應速度がかなり遅いやうな場合にもよく正確なる反應熱を與へる長處を有してゐる。

以上の見地から著者はカロリメーターの應用として、人造絹糸の膨潤及溶解を熱化學的に研究した。溶劑としてはよく知られてゐる鹽化亞鉛の鹽酸溶液³⁾を使用したのであるが、濃厚鹽酸單獨にても纖維素は膨潤溶解され⁴⁾、又鹽化亞鉛の如き鹽類も適當なる條件の下では同様に纖維素を膨潤溶解する事が知られてゐる⁵⁾。

1) 堀場及佐藤；本誌，6，原報16頁（昭和七年）

2) 堀場及馬場；本誌，6，原報47頁（昭和七年）

3) C. F. Orss and E. J. Bevan；Chem. News, 63., 66. (1891)

4) R. Willstätter u. L. Zechmeister；Ber., 46., 2403. (1913)

5) P. P. von Weimarn；Koll. Z., 11., 41. (1912), Koll. Z., 42., 43. (1927)

(178) (外山 修) 人造絹絲の膨潤及溶解の熱化學的研究

で、次の三種の溶液

- (a) 鹽化亞鉛水溶液
- (b) 鹽酸水溶液
- (c) 鹽化亞鉛の濃厚鹽酸溶液

を用ひて、これらの溶液に依る反應熱が各溶液の濃度と共に如何に變化するか、又これら三種の溶液が與へる反應熱の間には如何なる熱化學的關係があるかを見出さんとした。

併しながら取扱ふ系が均一なる液體でなくして、不均一系であるが爲に、實驗を正確に行ふ上に種々の困難を伴ふ。實檢に使用した裝置及方法も従つて目的に對して充分なものとなし得なかつた。これらの點に就ては後に述べる事とする。

實 驗 材 料

人造絹絲

旭絹織製のヴィスコース絹絲（スプール式 120 デニール）を使用した。石鹼處理を行つてあるので、充分水洗したる後使用した。

鹽化亞鉛及鹽酸

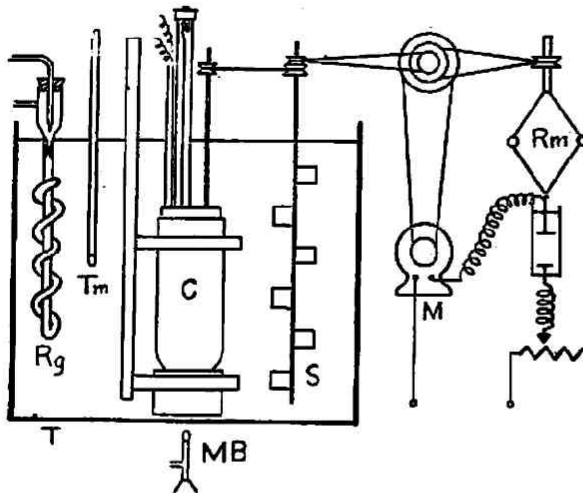
Merck の製品を使用した。

實 驗 装 置

裝置の全體は第一圖に、又カロリメーターの主要部は第二圖に示した。恒温槽の溫度は常に 25°C に保ち、Rg なる調節器に依りて、百分の一度以内に於て恒温を保たしめる事を得た。

ベックマン溫度計、攪拌器、その他の恒温槽外に露出せる部分を経て、外界の溫度の變化がカロリメーター内部の溫度に影響する事を防ぐために、カロリメーターを出来るだけ深く恒温槽中に沈めたる結果、室温の變化が 10° 位の範圍に於

第一 圖

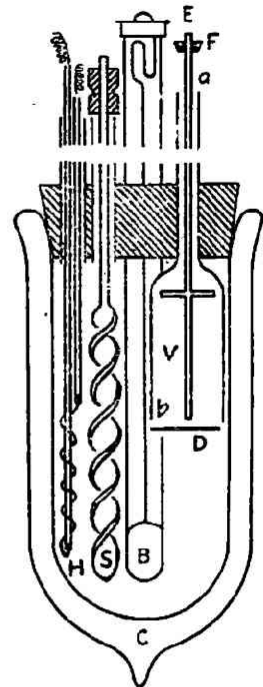


- C; カロリメーター
 M; モーター
 MB; マイクロバナー
 Rg; 温度調節器
 Rm; 電流調節器
 S; 攪拌器
 Tm; 温度計
 T; 恒温槽

ては、カロリメーター内部の冷却の状態に何等影響を與へぬ事を確めた。

カロリメーター内部の攪拌の速度は、攪拌が完全に行はれてゐる場合には、カロリメーター内部の冷却状態にあまり影響しないが、突發的に攪拌速度が變化する時は冷却状態を攪亂するので、Rm なる調節器を用ひて、攪拌用モーター電流の急激なる變化を防ぐと共に、なるだけ一定の攪拌速度を保つやうに、可動抵抗を用ひてモーターの電

第二 圖



- C; カロリメーター
 D; 硝子蓋
 E; 硝子棒
 F; ゴム栓
 H; 白金線コイル
 S; 攪拌器
 V; 入絹容器

(130) (外山 修) 人造絹絲の膨潤及溶解の熱化學的研究

流を絶えず調節した。

實 驗 方 法

80°C から 85°C の間で 3 時間乃至 3 $\frac{1}{2}$ 時間乾燥せる人造絹絲を 2 瓦乃至 3 瓦とつて秤量し、これを豫め充分乾燥し置きたる V なる容器(第二圖)に挿入し、D なる蓋を被せて、a 及 b の部分をパラフィンにて封じる。この操作の間に人造絹絲が吸濕して、そのために生じる重量の増加は 0.1% 以下であることを確かめた。以上の方法に依つては完全に乾燥した人造絹絲は得られないが、relative な結果を得るにはこれで充分であり、又常に reproducible な結果を得るためにはこの方が正確であると考へたのである。

次にカロリメーターに 100c.c. の溶液をとり、第二圖に示したやうに栓をして、その上から黄蠟と松脂とを熔融したものを塗布し、恒温槽中に沈める。H なる白金線コイルに依つてカロリメーターの内部を恒温槽の溫度迄熱し、卅分以上放置して内部の溫度が平衡状態に達したる後、E に依つて D を突落すると同時に人造絹絲を溶液中に突出し、ストップ・ウォッチに依つて卅秒毎にベツクマン溫度計の示度を読む。E にはその上部の適當なる位置に豫めゴム栓 F をはめ置き、人造絹絲を突出すると同時にゴム栓 F が a 部を封じるやうに裝置した。

反應の溫度測定後は白金線コイル H(豫め抵抗を測定して置く)に一定電流(大體 0.5amp を用ひた)を通じつゝ約 50 分間溫度を読みコイルの電流を切り、溫度の下降が一樣になりたる後再び約 50 分間冷却の溫度を記録する。この加熱と冷却の場合の溫度の讀みと時間との曲線を描き、此して得られる加熱曲線及冷却曲線を用ひて、後に述べる方法に依つて反應熱の計算に必要な水當量と冷却係數とを求めるのである。加熱曲線と冷却曲線は恒温槽の溫度から約 2°C の範圍に於て測定した。又反應による溫度の上昇は約 0.2°C から 2°C 迄の範圍内であつた。

冷却係数

恒温槽中にあるカロリメーター内部の温度の冷却速度は均一熱體系に於て完全に Newton の冷却の法則に従ふものである事は既に發表されたところである。¹⁾ 今 T をベツクマン温度計の示度, T_0 を恒温槽の温度, t を時間, K を比例恒数とすれば Newton の法則は次式で表される。

$$-\frac{dT}{dt} = K(T - T_0) \dots \dots \dots (1)$$

この比例恒数 K を冷却係数と呼ぶ。今 $T - T_0 = \Delta T$ と置いて(1)式を積分すると

$$\frac{\log \Delta T_1 - \log \Delta T}{t} = K \dots \dots \dots (2)$$

となる。本研究の如き不均一系の場合にも熱の傳導の不良その他の妨害さへなければやはり Newton の法則が成立する筈であるが、事實實驗の結果(2)式の與へる K の値は常に充分なる恒数となつた。今その一例として水 100c.c. に就ての實驗後の冷却曲線から(2)式に依つて求めた K の値を第一表に掲げる。

第 一 表

 $(T_0 = 4^\circ, 590)$

$t(\text{min})$	$T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$\log_{10} \Delta T$	$\frac{1}{t} \log_{10} \frac{\Delta T_1}{\Delta T}$	$K(\text{min.}^{-1})$
0	6.352	1.762	0.246		
10	6.065	1.475	0.169	0.00770	0.0177
20	5.822	1.232	0.092	774	178
30	5.625	1.035	0.015	770	177
40	5.459	0.869	1.939	768	177
50	5.316	0.726	1.861	770	177
60	5.200	0.610	1.785	769	177
70	5.103	0.513	1.710	766	176
80	5.018	0.428	1.632	760	175
90	4.948	0.358	1.554	769	177
100	4.891	0.301	1.479	767	177

1) 堀場及佐藤; 前出, 21 頁

(152) (外山 修) 人造絹絲の膨潤及溶解の熱化学的研究

110	4.842	0.252	1.401	768	177
120	4.801	0.211	1.324	768	177
130	4.768	0.178	1.250	766	176

Kの平均値=0.0177

水及其他の稀薄溶液の場合には(1)式に於ける T_0 は確に恒温槽の温度そのものであるが、濃厚鹽酸或は濃厚鹽化亜鉛水溶液の如き場合には夫々蒸發熱又は攪拌に依る摩擦熱のために恒温槽の温度 T_0 を用ひて ΔT を算出し(2)式に依つてKを求めても完全に恒数が得られない。併し此の場合に蒸發熱又は摩擦熱が時間的に一定なるものとすれば、恒温槽中に放置せるカロリメーターの内部の温度は恒温槽の温度よりも夫々下降若しくは上昇して或一定温度 T_1 に於て平衡を保つべき事が考へられる。この T_1 を T_0 の代りに使用するならばこれらの場合にもやはりNewtonの法則が成立する筈である。事實均一液體系に於てこれが確められたと同様に、我々の場合に於ても此くして求めたKは充分なる恒数として得られた。第二表にその一例として鹽酸(37.5%)100c.c.を用ひたる場合を掲げる。

第 二 表

 $(T_0=4^{\circ}.590 \quad T_1=4^{\circ}.570)$

$t(\text{min.})$	$T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$\log_{10} \Delta T$	$\frac{1}{t} \log_{10} \frac{\Delta T_1}{\Delta T}$	$K(\text{min.}^{-1})$
0	6.232	1.662	0.221		
5	6.052	1.482	0.171	0.01000	0.0230
10	5.888	1.318	0.121	1000	230
15	5.745	1.175	0.070	1007	232
20	5.617	1.047	0.020	1005	232
25	5.502	0.932	1.969	1008	232
30	5.402	0.832	1.920	1003	231
35	5.310	0.740	1.869	1006	232
40	5.229	0.659	1.819	1005	232

1) 堀場及佐藤; 前出, 23頁

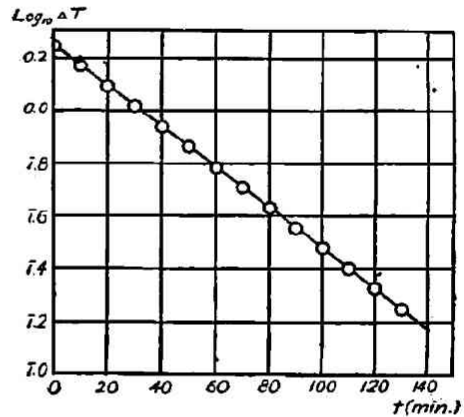
45	5.157	0.587	1.769	1004	231
50	5.093	0.523	1.719	1004	231
55	5.036	0.466	1.668	1005	231
60	4.984	0.414	1.617	1007	232

Kの平均値=0.0231

この T' の求め方については既に本誌に発表されてあるから¹⁾此處には省略する。

第三圖は第一表を圖示したものであるが、(2) 式の示すが如く完全なる直線關係が成立してゐる。實際の計算には此の直線の傾きから求めた K を使用した。

第 三 圖



水 當 量

詳しい事は前に発表されてある²⁾から省略する。水當量の求め方は二つあるが本研究に於てはその兩者を併用した。

(a) 豫めホイートストン橋を用ひて抵抗を測定したる白金線コイル H (第二圖) に一定電流を通じつゝ、加熱曲線をとる場合に、 q を單位時間にコイルに依つて與へられる熱量、 W を全體の水當量、 ΔT を t なる時刻に於ける $T - T_0$ 。若しくは $T - T'$ の値とすれば、冷却の補正をすれば溫度の上昇速度は一定でなければならぬから

$$\frac{dT}{dt} + K \Delta T = \frac{q}{W} \dots \dots \dots (3)$$

q は白金線コイル H の抵抗を r_{ohm} 、電流の強さを $iamp$ 、時間の單位を分とすれ

1) 堀場及佐藤：前出，24 頁

2) 堀場及佐藤：前出，31 頁

(184) (外山 修) 人造絹絲の膨潤及溶解の熱化學的研究

ば次式で與へられる。

$$q = \frac{i^2 r \cdot 60}{4.184} \left[\frac{\text{cal.}}{\text{min.}} \right] \dots\dots\dots (4)$$

$$\therefore W = \frac{\frac{i^2 r \cdot 60}{4.184}}{\frac{dT}{dt} + K \Delta T} \dots\dots\dots (5)$$

第三表にその一例を掲げた。

第 三 表

鹽化亜鉛の鹽酸溶液 (鹽化亜鉛の重量%; 14.25); 100c.c.

人造絹絲; 2.45gr.

K; 0.0255(min⁻¹)T₀; 4°.540q; 3.589(cal. min⁻¹)

T(°C)	ΔT(°C)	$\frac{dT}{dt}$	K ΔT	$\frac{dT}{dt} + K \Delta T \left(= \frac{q}{W} \right)$	平均
5.540	1.0	0.0140	0.0225	0.0365	0.0365
5.440	0.9	159	203	362	
5.340	0.8	186	180	366	
5.240	0.7	210	158	368	
5.140	0.6	230	135	365	
5.040	0.5	251	113	364	
4.940	0.4	277	090	367	
4.840	0.3	296	068	364	

$$\therefore W = \frac{3.589}{0.0365} = 98.4(\text{gr.})$$

(b) 次に述べる反應熱の計算に於て、反應熱の代りにコイルに依つてその時間内に與へられたる總熱量 ($q \times \text{時間}$) を置く事に依つて求められる。(次項参照)

本來水當量 W はカロリーメーター自身の水當量 w 、溶液の水當量 w_l 及人造絹絲の水當量 w_s の和であると考えられる事が出来る。即ち

$$W = w + w_l + w_s = w + m_l c_l + m_s c_s$$

—(原 報)—

m, c は夫々の質量及比熱である。故に全體の容積が一定の時には、一度 w を測定しておけば、後は c_l 及 c_s を知れば W が計算出来る筈である。併しながら人造絹糸を溶解したる溶液の比熱、或は溶液中にある人造絹糸の比熱を正確に知る事は困難であるから、 W は實驗毎に毎回加熱曲線をとつて求めた。

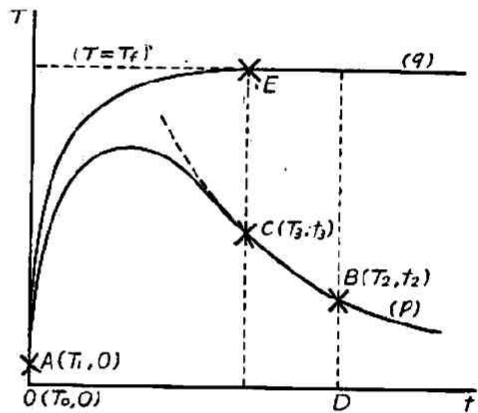
反應熱の計算

カロリメーター内部で反應を起させ、その $T-t$ 曲線を描くと一般に第四圖の (p) の如き曲線が得られる。今若しカロリメーターが完全に斷熱的である場合には (p) の代りに (q) の如き曲線が得られる筈である。即ち

反應熱が発生し終つた後は $T = T_f$ なる直線となるべきである。この最後の溫度 T_f から最初の出發點 A に於ける溫度 T_i を減じたものが求める反應熱のために生じたる溫度上昇であるから、求むる反應熱を $H(\text{cal/gram})$ とし、用ひたる人造絹糸の量を $m\text{gr.}$ とすると、

$$H = \frac{W}{m} (T_f - T_i) \dots\dots\dots (6)$$

となる。處が實際はカロリメーター内部の冷却のために (q) は (p) となるから T_f なる溫度は直接にはわからない。それを求めるために今 $C(T_2, t_2)$ に於て反應熱の發生が終るものとすれば、 $t_2 > t_1$ なるやうに任意の點 $B(T_2, t_2)$ を採れば $T_f - T_2$ は冷却の爲に t_2 なる時間中に失はれたる溫度である。然るに冷却の速度は (1)



(186) (外山 修) 人造絹絲の溶解及溶解の熱化学的研究

式に依りて與へられるから時間中に失はれたる温度は、

$$T_f - T_2 = - \int_A^B dT = K \int_0^{t_2} \Delta T dt = K \cdot S$$

S は圖形 AODBC の面積である。従つて (6) 式は次の如く書直す事が出来る。

$$H = \frac{W}{m} (T_2 - T_1 + K \cdot S) \dots\dots\dots (7)$$

T_2 , T_1 , W 及び m は何れも既知量であるから, S を求むれば直ちに H を算出する事が出来る。

B 點を取るためには前述の如く先づ C 點の位置を知る必要があるが, C 點は失自身反應熱の終結點と云ふ重要な意味を持つてゐる。併しこの C 點は圖に示したやうに (q) 曲線が $T = T_f$ なる直線にならうとする點 E に相應してゐるものであつて正確にこれを定める事は困難であるが, 通常の場合先づ數分以内の誤差の範圍でこれを定める事は出来た。それは (p) 曲線は C 點から後は冷却曲線と一致すべきであるから (p) 曲線に就て $\log_{10} T$ と t との曲線を描けば, (2) 式から明な如くそれが直線となる點を以て C 點とする事が出来る。第四表及び第五圖にその一例を示した。

第 四 表

鹽化亞鉛の鹽酸溶液 (鹽化亞鉛の重量%; 25.1); 100cc.
人造絹絲; 3.49 gr.
 T_f ; 4°.580

$t(\text{min})$	$T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$\log_{10} \Delta T$	差
3.0	5.443	0.853	1.931	> -0.107
5.5	5.692	1.112	0.046	> -0.041
8.0	5.803	1.223	0.087	> -0.010
10.5	5.830	1.250	0.097	> -0.001
13.0	5.833	1.253	0.098	> 0.009
15.5	5.808	1.228	0.089	> 0.014
18.0	5.767	1.187	0.075	> 0.019
20.5	5.718	1.138	0.056	> 0.019

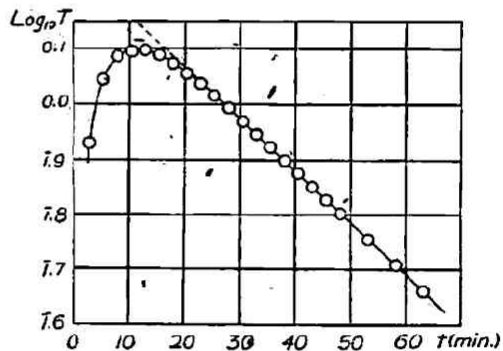
—(原 報)—

23.0	5.668	1.088	0.037	> 0.023
25.5	5.613	1.033	0.014	> 0.021
28.0	5.563	0.983	1.993	> 0.024 (C點)
30.5	5.512	0.932	1.969	> 0.023
33.0	5.462	0.882	1.946	> 0.024
35.5	5.416	0.836	1.922	> 0.024
38.0	5.370	0.790	1.898	> 0.025
40.5	5.327	0.747	1.873	> 0.023
43.0	5.288	0.708	1.850	> 0.024
45.5	5.250	0.670	1.826	> 0.025
48.0	5.212	0.632	1.801	> 0.047
53.0	5.148	0.568	1.754	> 0.048
58.0	5.088	0.508	1.706	> 0.048
63.0	5.035	0.455	1.658	> 0.048

第五圖

實驗結果

鹽化亞鉛の鹽酸溶液に依る反應熱を第五表に、鹽酸のみの場合を第六表に、鹽化亞鉛の水溶液の場合を第七表に示した。鹽化亞鉛の水溶液は稀薄の場合は加水分解を生じるので30%附近



の測定には微量の鹽酸を加へて用いた。又鹽化亞鉛の鹽酸溶液の場合には鹽酸は常に37.5%のものを用ひ、これに溶解する鹽化亞鉛の量を重量で0から約60%迄變へて測定を行つた。以上の結果を纏めて第六圖に示した。横軸の%は夫々水溶液中にある鹽化亞鉛の重量%, 鹽酸の重量%及び鹽酸溶液中にある鹽化亞鉛の重量%を意味する。

(188) (外山 修) 人造絹絲の溶解及溶解の熱化学的研究

第 五 表

ZnCl ₂ %	人 絹 gr	q	$\frac{q}{W}$	W	K	$K \int_{T_1}^{T_2} \Delta T dt$	T ₂ -T ₁	H cal/gr.
0	3.42	3.625	0.0380	95.0	0.0232	0.862	0.549	39.2
0	3.10	3.625	374	96.9	232	0.888	428	40.9
0	3.62	3.625	370	98.0	232	1.040	377	38.3
0	3.42	3.625	370	98.0	232	0.760	637	40.0
5.7	2.89	3.589	371	96.7	232	0.847	363	42.6
9.8	2.66	3.625	370	98.0	235	0.756	375	42.5
14.3	2.45	3.589	365	98.4	225	0.728	397	45.2
19.4	3.09	3.625	369	97.7	230	0.984	454	46.0
25.1	3.49	3.625	366	99.0	232	1.098	590	48.1
32.9	2.61	3.589	371	96.7	234	1.025	316	50.8
35.0	3.25	3.625	381	93.0	237	0.908	746	49.9
41.3	2.77	3.625	373	97.2	233	1.013	524	53.9
44.8	3.28	3.625	360	100.8	232	1.041	742	54.8
44.8	3.15	3.625	366	99.1	238	0.974	752	54.3
49.5	2.97	3.589	370	90.6	235	1.483	384	54.3
52.7	2.71	3.625	374	96.9	231	1.098	485	56.6
60.1	3.06	3.589	434	81.9	232	1.319	489	60.2

第 六 表

Hcl %	人 絹 gr.	q	$\frac{q}{W}$	W	K	$K \int_{T_1}^{T_2} \Delta T dt$	T ₂ -T ₁	H cal/gr
0	3.00	3.589	0.0289	124.0	0.0177	0.331	0.233	23.2
0	2.81	5.168	460	112.3	176	0.305	258	22.5
4.9	2.65	3.625	315	115.0	179	0.314	218	23.1
10.7	3.15	3.589	320	112.1	180	0.314	356	23.8
16.3	3.07	3.589	343	104.7	186	0.493	228	25.1
23.6	3.23	3.625	322	112.5	218	0.383	435	26.8
25.5	2.94	3.589	382	96.9	216	0.438	387	27.1
32.7	2.68	3.589	370	93.9	239	0.624	307	32.6

—(原 報)—

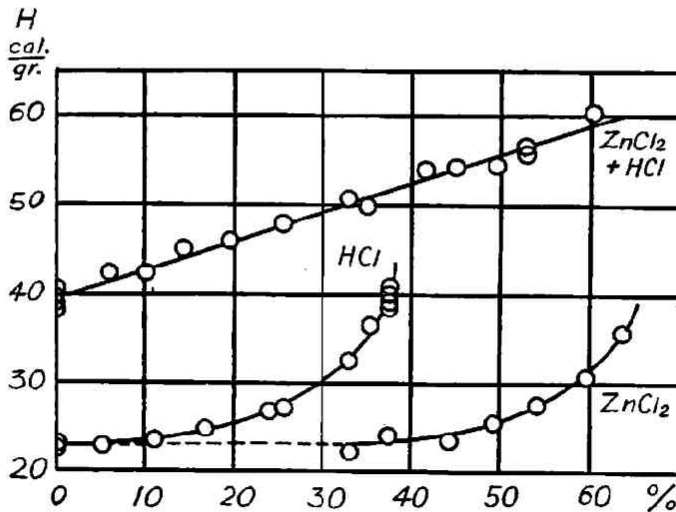
(外山 修) 人造絹絲の膨潤及溶解の熱化学的研究 (189)

35.1	2.59	3.589	375	95.8	238	0.612	330	36.4
37.5	3.42	3.625	380	95.0	232	0.862	549	39.2
37.5	3.10	3.625	374	96.9	232	0.888	428	40.9
37.5	3.62	3.625	370	98.0	232	1.040	377	38.3
37.5	3.42	3.625	370	98.0	232	0.760	637	40.0

第七 表

ZnCl ₂ %	人 相 gr.	q	$\frac{q}{W}$	W	K	$K \int_{T_1}^{T_2} \Delta T dt$	T ₂ -T ₁	H cal/gr.
0	3.00	3.589	0.0289	124.0	0.0177	0.331	0.233	23.2
0	2.81	5.168	460	112.3	176	305	258	22.5
33.0	2.51	3.589	317	113.1	180	308	190	22.4
37.3	2.94	3.589	329	118.0	185	331	266	24.0
44.0	2.74	3.589	342	104.9	186	482	133	23.5
48.9	2.67	3.589	336	106.9	185	399	233	25.3
53.9	2.82	3.589	307	117.0	183	396	267	27.5
59.3	2.59	3.589	334	107.5	188	493	246	30.6
64.0	2.43	3.589	333	107.8	191	671	120	35.5

第六 圖



—(原 報)—

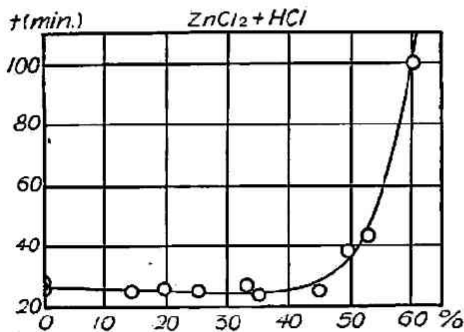
(190) (外山 修) 人造絹絲の膨潤及溶解の熱化学的研究

次に前項に述べた方法に依つて反應熱の發生が終る迄の時間を求めると第八圖の如くなる。更にこれを圖示したのが第七圖、第八圖、第九圖である。

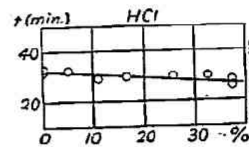
第 八 表

$ZnCl_2 + HCl$		HCl		$ZnCl_2$	
$ZnCl_2$ (%)	時 間 (min)	HCl (%)	時 間 (min)	$ZnCl_2$ (%)	時 間 (min)
0	26	0	33	0	33
0	28	0	32	0	32
14.3	25	4.9	33	33.0	26
19.4	26	10.7	29	37.3	30
25.1	25	16.3	30	44.0	38
32.9	27	25.5	30	48.9	37
35.0	24	32.7	30	53.9	48
44.8	25	37.5	26	59.3	96
49.5	38	37.5	28	64.0	(>190)
52.7	43				
60.1	(100)				

第 七 圖



第 八 圖

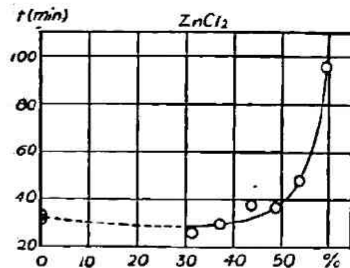


—(原 報)—

以上得られた結果を見るに、反応熱は大體 3 cal 以内の範囲に於て scatter してゐる、殊に鹽化亞鉛の存在する場合はその濃度と共に溶液の粘性が著しく増大し、そのために攪拌が不充分となり、又發熱が甚だ緩漫となつて、あまり正確な結果は得られなかつた。稀薄溶液の場合

には又人造絹糸が溶液によつてあまり侵されず、攪拌器に絡みつゝので攪拌器の下半部に硝子の鞘を被せたが、そのために攪拌が不充分となつた憾みがある。その他最初に用ひる人造絹糸の乾燥度の影響もあると思はれる。

第 九 圖



實驗結果の考察

先づ鹽化亞鉛の水溶液の場合を見るに、第六圖と第九圖との關係から、溶液が濃厚となると急激に反應熱は大となるが、それと共に反應の速度が著しく減少して來る事がわかる。一般に鹽化亞鉛の如き鹽類の濃厚水溶液に依つて纖維素が徐々に著しき膨潤を受ける事はよく知られて居るが、その膨潤の本質に就ては未だ正確な事は研究されてゐないやうである。併しながらロダン鹽水溶液に依る膨潤の場合には、或る濃度以上に於て明に元のものとは異なる X—線圖を與へる一つの化合物が生じる事が最近見出された。故に鹽化亞鉛の水溶液の場合にも同様にある濃度以上に於て化合物が出来るものと想像される。もしさうとすれば、第六圖に於て濃度の異なる部分で急激に反應熱が上昇してゐるのは、尠くともその化合物生成に關係を有するものと思はれる。併しながら嚴密には溶液中にあつた鹽化亞鉛の分子が纖維素と化合物を造る場合に鹽化亞鉛と新化合物との hydration degree の相異に依る熱の出入も考へに入れなければならないから、反應熱の本

1) J. R. Katz u. J. C. Derksen; Rec. trav. chim.; 50, 736. (1931)

質は決して簡單ではない。

鹽酸の場合は反應熱は濃度と共に同様に著しく増大してゐるが、反應熱が出終る時間は第八圖の如く濃度と共に殆ど直線的に減少してゐる。事實 Willstätter 及 Zechmeister¹⁾ に依れば 40% 以上の濃鹽酸は纖維素を殆ど瞬時に溶解する。鹽酸が纖維素の加水分解を起す事はよく知られてゐるが纖維素を溶解した直後の溶液から回収したものは旋光性や還元力のない點から見て未だ加水分解を受けてゐないものと考へられる。然らばどう云ふ機構のもとに膨潤溶解が起るものか、鹽酸の場合にはそれが未だ明でないやうである。併しながら苛性アルカリ¹⁾、硝酸²⁾、過鹽素酸等の溶液に依る膨潤の場合は何れもある濃度以上に於て新化合物が出来る事が最近 X-線的に證明された事から考へてもこの場合やはり鹽酸と纖維素との間に化合物が造られると考へる方が自然であつて、第六圖に於て濃度大となると急激に反應熱が増大するのは、やはりこの化合物生成と關聯してゐるだらうと思はれる。併し此くの如く化合物が出来るものとしても、それが micelle 状又は分子狀に分散して溶液となるのは又別の process であつて、その反應熱も理論上問題になるわけである。更に此の場合は上述の如く加水分解が行はれるからそれも考へる必要がある。結局複雑な processes の反應熱の總和を測定してゐる事になる。併し化合物が出来るものとすればその化合物生成の熱が最も大きいものであらうと思はれる。

鹽化亞鉛の鹽酸溶液の場合は第六圖の如く大體定性的に鹽化亞鉛水溶液の場合と鹽酸の場合との additive な結果になつてゐるが、此の場合の反應熱の本質は更に複雑なものであらうと思はれる。併し前二者の場合から考へても此の場合やはり新化合物が生成するものであらう。

- 1) J. R. Katz u. H. Mark; Z. phys. Chem., 113., 385. (1925)
G. v. Susich u. W. W. Wolff; Z. phys. Chem., (B) 8., 221. (1930)
- K. Hess u. C. Trogus; Z. phys. Chem., (B) 11., 404. (1930)
- 2) J. R. Katz u. K. Hess; Z. phys. Chem., 122., 126. (1928)
- 3) K. Andress u. L. Reinhardt; Z. phys. Chem., 151., 425. (1930)

摘 要

- 1) 硝子製のカロリメーターの應用として、人造絹糸の鹽化亞鉛水溶液、鹽酸及び鹽化亞鉛の鹽酸溶液による膨潤溶解を熱化學的に研究した。
- 2) 冷却係數、水當量及び反應熱の計算方法に就て述べた。
- 3) 鹽化亞鉛水溶液及び鹽酸に依る反應熱は夫々鹽化亞鉛及鹽酸の濃度大なる部分に於て急激に増大する。鹽化亞鉛の鹽酸溶液の場合の反應熱は鹽化亞鉛の濃度に関して略々直線的の關係を示して増大するが、大體定性的に前二者の場合の additive な結果を示した。
- 4) 以上得られた反應熱の本質は頗る複雑なものと考へられるが、何れの場合も纖維素と鹽化亞鉛及鹽酸との間に新化合物が造られると考へるのが最も probable であつてその化合物生成熱が測定されたる反應熱の主要なものと思はれる。

終りに臨み終始御懇篤なる御指導を賜りたる堀場先生並びに種々有益なる御助言を賜りたる工學博士櫻田一郎氏に深甚の謝意を表す。

尙本研究費の一部は服部報公會の補助を受けた。併せて感謝の意を表す。

昭和七年十二月

京都帝國大學物理化學研究室に於て。